Über die N-Phosphine des Monoaethylanilins von Johann Ottens

Carl Hinstorffs
Buchdruckerei
Rostock 1899

Über die

N-Phosphine

des

Monoaethylanilins.

Inaugural-Dissertation

der hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Johann Ottens

aus Hennstedt in Holstein.

ACAD. LUGD. BAT. RUL.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1899.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Seiner lieben Mutter

sowie

dem Andenken seines verstorbenen

teuren Vaters

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0127

Einleitung.

S. Danziger[1] hat die N-phosphine eines secundären aromatischen Amins, des Monomethylanilins, dargestellt. Diese Arbeit gliedert sich einer Reihe von anderen an, die von Werner[2], Gmeiner[3] Kahnemann[4] u. s. w. ausgeführt worden sind, und welche sämmtlich die Einführungen phosphorhaltiger Radikale in secundäre aliphatische und aromatische Monamine behandeln.

Die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Phosphor-Oxychlorid, Phosphor-Trichlorid und Phosphor-Sulfochlorid auf Amine entstehen, und in denen das Stickstoffatom mit einer Affinität am Phosphor gebunden ist, wurden von Michaelis als N-oxychlorphosphine, N-chorphosphine und N-sulfochlorphosphine bezeichnet. Man unterscheidet, je nach der Substitution von ein oder zwei Chloratomen, primäre und secundäre Verbindungen, während bei der Substitution aller drei Chloratome tertiäre N-phosphinoxyde, N-Phosphine und N-Phosphinsulfide erhalten werden.

---

[1]) Dissertation Rostock 1897.
[2]) „ „ 1895.
[3]) „ „ 1896.
[4]) „ „ 1897.

Zur Darstellung des Monomethylanilin-N-oxychlorphosphins liess Danziger 1 Mol. Phosphoroxychlorid auf 2 Mol. Monomethylanilin einwirken, wobei sich salzsaures Monomethylanilin abschied. Da ich jedoch beobachtete, dass Phosphoroxychlorid ebenfalls auf das salzsaure Salz einwirkt, so wandte ich bei meinen Versuchen 2 Mol. Phosphoroxychlorid an, um das ausgeschiedene salzsaure Monoaethylanilin gleichzeitig in Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin umzuwandeln.

Da die Chloratome in dem Oxychlorphosphin ziemlich fest gebunden sind, so konnten die Diaethyl- und Diphenylester durch reinen absoluten Alkohol und reines Phenol auch bei höherer Temperatur nicht erhalten werden. Zur Darstellung dieser Verbindungen liess ich die Natriumalkoholate auf das Oxychlorphosphin einwirken.

Auch gelang es mir nicht, die freie Säure aus der primären Verbindung durch Einwirkung von Ammoniumhydroxyd darzustellen.

Tertiäre Phosphine liessen sich leicht durch Ersatz der Chloratome des primären N-oxychlorphosphins durch organische Reste, z. B. des Anilins, des o-Toluidins, des Phenylhydrazins u. s. w. erhalten. Diese Verbindungen zeichneten sich durch grosse Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit aus.

Das N-chlorphosphin, durch Einwirkung von Monoaethylanilin auf Phosphortrichlorid erhalten, unterscheidet sich von dem N-oxychlorphosphin durch seine geringe Beständigkeit, da es sich bereits an

feuchter Luft unter Abscheidung von salzsaurem Salz zersetzte. Durch Chlorierung gelang es mir die dem Phosphorpentachlorid entsprechende Verbindung darzustellen, die schon durch Spuren von Wasser in das N-oxychlorphosphin überging.

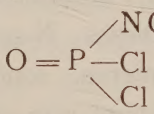
Die dem N-oxychlorphosphin analoge Schwefelverbindung liess sich durch direkte Addition von Schwefel an das N-chlorphosphin darstellen, und zwar durch Erhitzen beider Componenten im Rohr auf 130°, ähnlich wie das Phosphortrichlorid durch Erhitzen mit Schwefel in Phosphorsulfochlorid übergeht. (L. Henry[1]). Dieses N-sulfochlorphosphin liess sich nicht fraktionieren, sondern nur durch Destillation mit Wasserdampf rein erhalten. Da bei diesem Versuch die Ausbeute eine sehr geringe war, versuchte ich obige Verbindung durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Monoaethylanilin darzustellen. Die Umsetzung beider Körper ist eine so vollkommene, dass die Ausbeute etwa 80% der theoretischen betrug.

[1]) Deutsche Chem. Ges.: Ber. 2,638.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Monoaethylanilin.

Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin



Zwei Moleküle (40 gr.) Monoaethylanilin, in 200 ccm Äther gelöst, wurden ganz allmählich mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid, mit 50 ccm Äther verdünnt, versetzt. Zur möglichst vollständigen Abscheidung des als Nebenprodukt gebildeten salzsauren Aethylanilins wurde die Lösung zwei Stunden bei Seite gestellt. Alsdann filtrierte ich und schüttelte das ätherische Filtrat zweimal mit Wasser aus, um die letzten Spuren des salzsauren Salzes zu entfernen. Die abgetrennte ätherische Lösung trocknete ich mit Chlorcalcium und destillierte den Äther auf dem Wasserbade ab. Das Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin wurde nunmehr im Vakuum fraktioniert. Die erste Destillation ergab folgendes:

Unter einem Druck von 15 mm ging bei einer Temperatur von 154°—156° nur eine geringe Menge über, bei einer Temperatur von 158° und 15 mm

Druck destillierte konstant eine etwas rötlich gefärbte klare Flüssigkeit, die aber bei längerem Stehen etwas salzsaures Salz abschied. Der Siedepunkt der letzten Fraktion lag bei 162°. Die Menge, die bei 158° überging, unterwarf ich einer nochmaligen Destillation, und zwar erhielt ich bei 159° und 16 mm Druck eine farblose, klare, kampferähnlich riechende Flüssigkeit. Um die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen festzustellen, bestimmte ich den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Chlor und Phosphor, während der Sauerstoff sich aus der Differenz ergab.

Verbrennung:

0,236 gr. angewandter Substanz ergaben 0,351 gr. CO_2, entsprechend einem Gehalte von 40,67% C. Berechnete Menge 40,34% C.

0,256 gr. angewandter Substanz ergaben 0,0906 gr. H_2O, entsprechend einem Gehalte von 4,31% H. Berechnete Menge 4,27% H.

Chlorbestimmung:

0,2412 gr. angewandter Substanz ergaben 0,288 gr. Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 29,6% Cl. Berechnete Menge 28,83% Cl.

Phosphorbestimmung:

0,301 gr. angewandter Substanz ergaben 0,141 gr. $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend einem Gehalte von 13,02% P. Berechnete Menge 13,02% P.

Stickstoffbestimmung:

0,2498 gr. angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 758 mm, und einer Temperatur von 12° C = 12,5 ccm. N, entsprechend einem Gehalte von 5,9% N. Berechnete Menge 5,88% N.

Zusammenstellung:

Berechnet: für $C_6H_5NC_2H_5POCl_2$:	Gefunden:
C = 40,34 %	C = 40,67 %
H = 4,27 „	H = 4,31 „
Cl = 29,83 „	Cl = 29,6 „
P = 13,02 „	P = 13,02 „
N = 5,88 „	N = 5,9 „

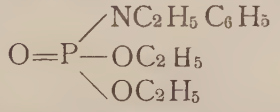
Das Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin ist ein ziemlich beständiger Körper, der indessen auch im verschlossenen Kolben und bei längerem Stehen eine etwas gelbliche Farbe annimmt. Die Verbindung wird von kaltem Wasser nicht angegriffen, vom heissen zersetzt. Das Phosphin löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol.

Da ich, wie schon in der Einleitung gesagt, beobachtete, dass auch das salzsaure Monoaethylanilin von Phosphoroxychlorid angegriffen wird, so liess ich bei meiner zweiten Darstellungsweise 3 Mol. Phosphoroxychlorid unverdünnt auf 2 Mol. unverdünntes Monoaethylanilin ganz allmählich einwirken. Da jedoch bei dieser Operation bedeutende Erwärmung eintrat, so musste hier für gute Kühlung gesorgt werden. Nach dem Erkalten wurde das

Erhitzen auf dem Ölbade bis auf 150° solange fortgesetzt, bis die Salzsäureentwicklung fast aufgehört hatte. Die entstandene schwarze Flüssigkeit wurde im Vakuum unter einem Drucke von 15 mm. destilliert, wobei zunächst das überschüssige Phosphoroxychlorid dann bei 158° das Phosphin überging. Durch eine nochmalige Fraktion wurde die Verbindung rein erhalten. Da ich bei dieser Darstellung fast eine theoretische Ausbeute erzielte, so ist sie der ersteren vorzuziehen. Dieses Phosphin zeigte dieselben Eigenschaften und denselben Siedepunkt.

Im Anschluss hieran möchte ich bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, die freie Säure aus dieser primären Verbindung durch Einwirkung von Ammoniumhydroxydlösung zu bekommen.

Monoaethylanilin-N-phosphinsäure-Diaethylester.



Um diesen Ester darzustellen, liess ich 1 Mol. Monoaethylanilin, in 100 ccm. wasserfreien Äther gelöst, zu einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. Natriumalkoholat hinzutropfen. Die Mischung wurde dann noch, um eine vollständige Einwirkung zu erzielen, zwei bis drei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Schon beim ersten Zutröpfeln der ätherischen Lösung des Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphins bemerkte ich, dass die Reaktion sofort eintrat, und zwar durch Ausscheidung von Chlornatrium.

Nach Vollendung der Reaktion filtrierte ich das Chlornatrium ab, brachte das Filtrat in einen Scheidetrichter, wusch solange mit Wasser nach, bis kein Chlor mehr nachzuweisen war, trocknete die ätherische Lösung mit Pottasche und destillierte den Äther ab. Der Rückstand der ätherischen Lösung bestand aus dem Reaktionsprodukt, einem nahezu farblosen, höchst aromatisch riechenden Öle. Dasselbe ergab sich nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator als rein. Eine Destillation, auch im luftverdünntem Raume, war nicht möglich, da Zersetzung erfolgte.

Ein erneuter Versuch, dieselbe Verbindung mit Hülfe absoluten Alkohols an Stelle des zuerst angewendeten Natriumalkoholats darzustellen, führte zu keinem befriedigenden Ergebnis, da die Chloratome dem absoluten Alkohol gegenüber indifferent waren.

Verbrennung:

0,1431 gr. angewandter Substanz ergaben 0,2947 gr. CO_2, entsprechend einem Gehalte von 56,2% C. Berechnete Menge 56,11% C.

0,1431 gr. angewandter Substanz ergaben 0,0989 gr. H_2O, entsprechend einem Gehalte von 7,62% H. Berechnete Menge 7,78% H.

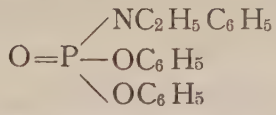
Phosphorbestimmung:

0,1567 gr. angewandter Substanz ergaben 0,068 gr. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 12,13% P. Berechnete Menge 12,1% P.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_6H_5NC_2H_5PO(OC_2H_5)_2$	
C = 56,11 %	C = 56,2 %
H = 7,78 „	H = 7,62 „
P = 12,1 „	P = 12,13 „

Dieser Ester löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Xylol, Chloroform. Er wird durch kaltes Wasser nicht verändert, wohl aber durch heisses und ebenso durch kaustische Alkalien verseift.

Monoaethylanilin-N-phosphinsäure-Diphenylester



Die Darstellungsweise dieser Verbindung vollzog sich analog derjenigen der vorigen. Ich bereitete mir zunächst Phenolnatrium, indem ich zu einer abgewogenen Menge von frisch destilliertem Phenol, in Xylol gelöst, die entsprechende Menge metallischen Natriums hinzufügte und das Ganze solange auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzte, bis alles Natrium in Phenolnatrium übergegangen war. Nach dem Abfiltrieren des Xylols und Abspülen mit Äther fügte ich zu dem Phenolnatrium die molekulare Menge Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin und erwärmte das Gemisch zwei bis drei Stunden auf dem Wasserbade, wobei sich wiederum beim ersten Zutröpfeln Chlornatrium abschied. Es wurde abfiltriert und die Flüssigkeit dieses Mal der fraktionierten Destillation unterworfen. Unter einem Drucke von

15 mm. ging zunächst zwischen 150^0—160^0 eine geringe Menge über, die sich als unverändertes Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin erwies; darauf folgte zwischen 244^0 und 250^0 eine etwas gelbgefärbte syrupöse Flüssigkeit. Nach Verlauf einiger Tage schieden sich aus derselben vereinzelte, winzig kleine Krystallindividuen aus, die aber selbst nach monatelangem Stehenlassen der syrupösen Masse eine wesentliche Vermehrung nicht mehr erfuhren.

Verbrennung:

0,213 gr. angewandter Substanz ergaben 0,5312 gr. CO_2, entsprechend einem Gehalte von 68,03% C. Berechnete Menge 67,99% C.

0,213 gr. angewandter Substanz ergaben 0,1071 gr. H_2O, entsprechend einem Gehalte von 5,58% H. Berechnete Menge 5,67% H.

Phosphorbestimmung:

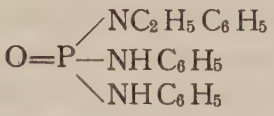
0,1362 gr. angewandter Substanz ergaben 0,0424 gr. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 8,67% P. Berechnete Menge 8,78% P.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_6H_5NC_2H_5PO(OC_6H_5)_2$	
C = 67,99 %	C = 68,03 %
H = 5,67 „	H = 5,58 „
P = 8,78 „	P = 8,67 „

Dieser Ester verhält sich zu den Lösungsmitteln analog dem Aethylester; er wird jedoch von heissem Wasser wie auch von Alkalien nicht so leicht verseift.

Gemischte tertiäre Phosphine.

Einwirkung von 1 Mol. Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin auf 4 Mol. Anilin.



Die obige Verbindung habe ich durch Einwirkung von 1 Mol. Monoaethylanilin - N - oxychlorphosphin auf 4 Mol. Anilin mit guter Ausbeute erhalten. Die berechnete Menge vorher zweimal destillierten Anilins liess ich zu der durch den Reaktionsvorgang erforderlichen Menge Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin allmählich hinzutropfen. Da hierbei eine starke Erwärmung erfolgte, so war von vorn herein gute Kühlung notwendig. Nachdem alles Anilin hinzugefügt war, und die Erwärmung nachgelassen hatte, stellte ich die Masse etwa eine Stunde auf das Wasserbad. Nach dem Erkalten wurde die fast farblose, erstarrte Masse in einem Mörser zerrieben und zur Entfernung des Anilinhydrochlorids mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit warmem Wasser solange gewaschen, bis kein Chlor mehr nachzuweisen war.

Die auf diese Weise gereinigte Masse löste ich nach dem Trocknen in warmem Alkohol, aus welchem das Monoaethylanilindianilin-N-phosphinoxyd in Form

von sternförmig-gruppierten, monoklinen, weissen derben Nadeln erhalten wurde.

Verbrennung.

0,2246 gr. angewandter Substanz ergaben 0,5599 gr. CO_2, entsprechend einem Gehalte von 67,96% C. Berechnete Menge 68,18% C.

Die Wasserstoffbestimmung ging leider verloren.

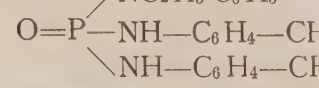
Stickstoffbestimmung:

0,1704 gr. angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 760 mm., und einer Temperatur von 14° C = 16,9 ccm. N, entsprechend einem Gehalte von 11,67% N. Berechnete Menge 11,9% N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_6H_5NC_2H_5PO(NHC_6H_5)_2$	
C = 68,18%	C = 67,96%
N = 11,9 „	N = 11,67 „

Das Monoaethylanilindianilin - N - phosphinoxyd löst sich leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform, wenig in Äther. Der Schmelzpunkt lag bei 198°.

Einwirkung von 1 Mol. Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin auf 4 Mol. o-Toluidin.



Man stellt diese Verbindung auf analoge Weise dar, wie die vorher beschriebene, und zwar liess ich 4 Mol. o-Toluidin auf 1 Mol. Monoaethylanilin-

N-oxychlorphosphin wiederum allmählich einwirken in der Erwartung, dass der Reaktionsprozess sich bei erhöhter Temperatur vollziehen würde. Da sich indessen die Flüssigkeit im Gegensatz zu der Lösung der vorigen Verbindung kaum merklich erwärmte, erhitzte ich sie zur Vollendung der Reaktion einige Stunden auf dem Wasserbade. Es hatte sich eine ziemlich dicke, rotgelb gefärbte Masse gebildet, die nach dem Erkalten ebenfalls krystallinisch erstarrte. Nachdem durch Auswaschen sämmtliches salzsaures o-Toluidin entfernt worden war, krystallisierte ich das entstandene Produkt aus Alkohol um. Ich erhielt die Verbindung in Form von weissen, derben, glänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 194° lag.

Phosphorbestimmung:

0,1945 gr. angewandter Substanz ergaben 0,0522 gr. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 7,51% P. Berechnete Menge 7,61% P.

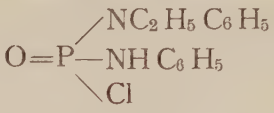
Stickstoffbestimmung:

0,1833 gr. angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 749 mm., und einer Temperatur von 15° C = 17,2 ccm. N, entsprechend einem Gehalte von 10,83% N. Berechnete Menge 11,08% N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_6H_5NC_2H_5PO(NHC_6H_4CH_3)_2$	
P = 7,61%	P = 7,51%
N = 11,08 „	N = 10,83 „

Das Monoaethylanilindiorthotoluidin-N-phosphinoxyd ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Einwirkung
von 1 Mol. Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin
auf 2 Mol. Anilin.



Es gelang mir, diese Verbindung durch Einwirkung von nur 2 Mol. Anilin auf das Phosphin zu erhalten. Durch langsames Hinzufügen von 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin entstand, wie schon früher beobachtet, eine starke Erwärmung, sodass wiederum für Kühlung gesorgt werden musste. Später erhitzte ich die Mischung noch ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade und erhielt nach dem Erkalten eine weisse, ziemlich feste Masse. Ich wusch aus der gesammten Masse das überschüssige salzsaure Anilin mit warmem Wasser solange aus, bis kein Chlor mehr nachweisbar war und versuchte auch diese Verbindung aus absolutem Alkohol umzukrystallisieren, wodurch ich sehr feine Nadeln erhielt.

Verschiedene Male fand ich jedoch bei der Chlorbestimmung zu wenig Chlor, ein Zeichen, dass Alkohol dieser Verbindung Chlor entzogen hatte. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform bekam ich weisse Prismen, deren Schmelzpunkt bei 113° lag.

Chlorbestimmung:

0,2188 gr. angewandter Substanz ergaben 0,108 gr. Ag Cl, entsprechend einem Gehalte von 12,2% Cl. Berechnete Menge 12,05% Cl.

Stickstoffbestimmung:

0,2779 gr. angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 760 mm und einer Temperatur von 15° C = 23 ccm N., entsprechend einem Gehalte von 9,69% N. Berechnete Menge 9,52% N.

Berechnet für:	Gefunden:
$O=P(NC_2H_5C_6H_5)(NHC_6H_5)Cl$	
Cl = 12,05%	Cl = 12,2%
N = 9,52 „	N = 9,69 „

Diese Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig; und löst sich in Wasser; gegen verdünnte Säuren ist sie ziemlich beständig.

Einwirkung

von 1 Mol. $O=P(NC_2H_5C_6H_5)(NHC_6H_5)Cl$

auf 2 Mol. p-Toluidin.

$O=P(NC_2H_5C_6H_5)(NHC_6H_5)(NHC_6H_4CH_3)$

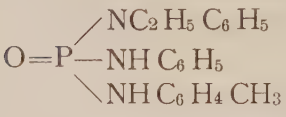
2 Mol. p-Toluidin, in wenig Alkohol gelöst, fügte ich allmählich zu 2 Mol. des oben erwähnten Körpers und liess die Mischung etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade stehen. Schon nach kurzer Zeit ging die Reaktion vor sich. Anfangs färbte sich diese Masse nur wenig rot, später aber trat eine braunrote Färbung auf. Nach dem Erkalten erstarrte die

Flüssigkeit; die feste Masse zerrieb ich und wusch sie zur Entfernung des p-Toluidinchlorids mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Nach dem Trocknen krystallisierte ich aus Alkohol um. Nach nochmaligem Umkrystallisieren erhielt ich die Verbindung in Form von Krystalldrusen. Schmelzpunkt 164°.

Stickstoffbestimmung:

0,1556 gr. angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 757 mm und einer Temperatur von 14° C = 14,9 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 11,22 % N. Berechnete Menge 11,5% N.

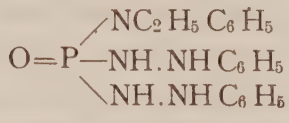
Berechnet für: Gefunden:



N = 11,5% N = 11,22%

Die Krystalle dieser Verbindung lösen sich leicht in Alkohol und Chloroform, sie sind fast unlöslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Einwirkung von 1 Mol. Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin auf 4 Mol. Phenylhydrazin.



Durch langsame Einwirkung von 4 Mol. frisch destillierten Phenylhydrazins auf 1 Mol. Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin erhielt ich eine feste,

gelblichweisse Masse. Auch dieses Mal entstand eine starke Wärmeentwicklung. Nach etwa zweistündigem Stehen auf dem Wasserbade zerrieb ich das Reaktionsprodukt in einem Mörser, wusch es so lange mit lauwarmem Wasser aus, bis kein Chlor mehr zu konstatieren war. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich warzenförmige, derbe Nadeln, die bei 129° schmolzen.

Stickstoffbestimmung:

0,2285 gr. angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 753 mm und einer Temperatur von 14° C = 36 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 18,37% N. Berechnete Menge 18,39% N.

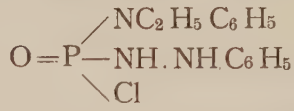
Phosphorbestimmung:

0,1597 gr. angewandter Substanz ergaben 0,0498 gr. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 8,33% P. Berechnete Menge 8,14% P.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5NC_2H_5PO(NH.NH.C_6H_5)_2$	
N = 18,39%	N = 18,37%
P = 8,14 „	P = 8,33 „

Das Monoaethylanilindiphenylhydrazin-N-phosphinoxyd ist in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform leicht löslich; vollständig unlöslich in kaltem Wasser, von siedendem Wasser wird es zersetzt.

Einwirkung
von 1 Mol. Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin
auf 2 Mol. Phenylhydrazin.

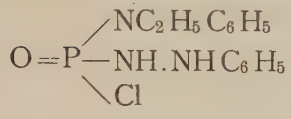


Die Einwirkung der Componenten war von starker Wärmeentwicklung begleitet. Nach etwa zweistündigem Stehen auf dem Wasserbade erhielt ich nach dem Erkalten eine feste, rote, zerreibliche Masse. Nachdem das salzsaure Phenylhydrazin durch Auswaschen entfernt war, löste ich den Körper nach dem Trocknen in Alkohol; indessen stimmte der gefundene Chlorgehalt der aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle nicht mit der berechneten Menge überein. Da die Bestimmungen erhebliche Differenzen aufwiesen, nahm ich an, dass auch hier der Alkohol chlorentziehend gewirkt hatte, eine Annahme, die dadurch bestätigt wurde, dass der Chlorgehalt der aus Chloroformlösung erhaltenen Krystalle Uebereinstimmung mit dem berechneten Werte zeigte. Ich erhielt Nadeln, die an den Seiten warzenförmige Erhebungen zeigten. Sie schmolzen bei 127°.

Chlorbestimmung:

0,1023 gr. angewandter Substanz ergaben 0,0454 gr. AgCl, entsprechend einem Gehalte von 10,97% Cl. Berechnete Menge 11,02% Cl.

Berechnet für: Gefunden:

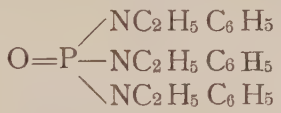


Cl = 11,02% Cl = 10,97%

Diese Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Einwirkung von 4 Mol. Monoaethylanilin auf 1 Mol. Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin.

Monoaethylanilin-N-phosphinoxyd.



Bei der Einwirkung von 4 Mol. Monoaethylanilin auf 1 Mol. des N-oxychlorphosphins trat absolut keine Reaktion ein. Ich erhitzte daher dieses Gemisch in einem Rohr auf 180°. Nach Verlauf von 6 Stunden liess ich erkalten, behandelte das Reaktionsprodukt mit Wasserdämpfen, wobei unzersetzt gebliebenes Monoaethylanilin überging, und das salzsaure Salz in Lösung gebracht wurde. In dem Kolben verblieb eine leicht zerbrechliche, harte, gelbliche Masse, die ich in einem Mörser zerrieb. Nach dem Trocknen versuchte ich dieselbe aus Alkohol umzukrystallisieren, jedoch erhielt ich keine Krystalle. Durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit Äther fiel das N-phosphin-

oxyd amorph aus, es wurde auf Thon getrocknet, und sein Schmelzpunkt zu 182° gefunden.

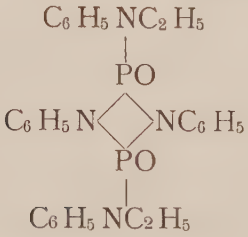
Phosphorbestimmung:

0,1544 gr. angewandter Substanz ergaben 0,05 gr. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 8,04% P. Berechnete Menge 7,6% P.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5NC_2H_5)_3PO$	
P = 7,6%	P = 8,04%

Durch allmähliges Erhitzen von 6 Mol. Monoaethylanilin mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid auf 180° liess sich das N-Phosphinoxyd auch leicht darstellen. Es löst sich leicht in Alkohol, wenig in Äther, nicht in Wasser.

Einwirkung
von 1 Mol. Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin
auf 1 Mol. trocknes salzsaures Anilin.



Die Darstellung dieser Oxyphosphazoverbindung erfolgte durch Einwirkung von 1 Mol. Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin auf 1 Mol. trocknes, salz-

saures Anilin. Ich erhitzte dieses Gemisch auf dem Ölbade unter möglichster Fernhaltung feuchter Luft zunächst einige Stunden auf 135°—140°; wobei sich schon eine recht starke Salzsäureentwicklung bemerkbar machte. Die Masse schmolz zu einem dunkelbraunen Öle. Allmählich steigerte ich die Temperatur auf 180°. Nach Verlauf von etwa drei oder 4 Tagen war die Salzsäureentwicklung vorbei, und das Ganze erstarrte nach dem Erkalten zu einer gelblichen Krystallmasse. Um das eventuell noch überschüssige Phosphin zu entfernen, wurde dieselbe mit Äther auf ein Filter gespült, dann der Äther verdunstet und schliesslich mit Wasser gewaschen, damit das unveränderte salzsaure Anilin in Lösung ging. Nach dem Trocknen löste ich diese Verbindung in heissem Alkohol. Sie krystallisierte in Prismen, deren Schmelzpunkt bei 193° lag.

Bei meiner ersten Darstellung dieses Körpers liess ich beide Agentien nicht direkt auf einander einwirken, sondern fügte etwas Xylol hinzu und zwar aus dem Grunde, um das salzsaure Anilin gleichmässig auf das Oxychlorphosphin zu verteilen. Ich machte jedoch die Beobachtung, dass ich auf diese Weise eine geringe Ausbeute erzielte.

Da bei der gewöhnlichen Kohlenstoffbestimmung ungenaue Resultate erzielt wurden, so wurde die Verbrennung nach der Methode von Messinger[1] ausgeführt.

---

[1]) Ber: XXI, 2910 u. XXIII, 2750.

Verbrennung:

0,135 gr. Substanz ergaben 0,3212 gr. CO_2, entsprechend einem Gehalte von 64,9% C. Berechnete Menge 65,11° C.

Stickstoffbestimmung:

0,1198 gr. angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 756 mm und einer Temperatur von 16° C = 10,3 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 10,9% N. Berechnete Menge 10,85% N.

Phosphorbestimmung:

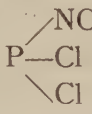
0,2396 gr. angewandter Substanz ergaben 0,0982 gr. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 11,5%. Berechnete Menge 12,01%.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5C_2H_5$	
$>PO$	
C_6H_5N	
C = 65,11%	C = 64,9 %
N = 10,85 „	N = 10,9 „
P = 12,1 „	P = 11,50 „

Die Prismen dieser Verbindung sind leicht löslich in heissem, absolutem Alkohol und Eisessig; unlöslich in Äther und Wasser; Salzsäure und Alkalien wirken wenig auf dieselben ein. Dem Lichte ausgesetzt, nehmen sie eine etwas grünliche Farbe an.

Einwirkung von 1 Mol. Phosphortrichlorid auf 2 Mol. Monoaethylanilin.

Monoaethylanilin-N-chlorphosphin.



2 Mol. frisch destillierten Monoaethylanilins liess ich aus einem Scheidetrichter allmählich unter Umschwenken zu einer Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Phosphortrichlorid in Petroläther zutröpfeln. Um ein vollständig reines Produkt zu erhalten, war es durchaus notwendig, mit trocknen Gefässen zu arbeiten, feuchte Luft fernzuhalten und auf wasserfreie Reagentien sorgfältig zu achten. Das Gefäss, in dem sich die berechnete Menge Phosphortrichlorid befand, wurde mit einem doppelt durchbohrten Korken verschlossen, durch dessen eine Durchbohrung ein Scheidetrichter, mit der berechneten Menge Monoaethylanilin gefüllt, führte, während sich in der anderen Durchbohrung zur Fernhaltung feuchter Luft ein Chlorcalciumrohr befand. — Gleich beim ersten Zutröpfeln von Monoaethylanilin trat die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung und Abscheidung von salzsaurem Monoaethylanilin ein, weshalb für fortwährende Kühlung mit Eiswasser gesorgt werden musste. Nach beendeter Reaktion und nach einstündigem Stehen wurde die Masse mit wasserfreiem Petroläther versetzt, das salzsaure Salz abfiltriert, der Petroläther aus dem Wasserbade abdestilliert, und die zurückbleibende etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit der fraktionierten Destillation

unterworfen. Bei 143° C. und unter einem Drucke von 12 mm. ging eine farblose, klare Flüssigkeit über. Eine nochmalige Destillation war unnötig, da ich bereits bei der ersten ein analysenreines Produkt erhalten hatte. Die Ausbeute betrug circa 65%.

Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Monoaethylanilin fand nach folgender Gleichung statt:

$$PCl_3 + 2(C_6H_5NHC_2H_5) = \begin{matrix} & NC_2H_5C_6H_5 \\ P & -Cl \\ & Cl \end{matrix} + C_6H_5NHC_2H_5.HCl.$$

Phosphorbestimmung:

0,4936 gr. angewandter Substanz ergaben 0,2027 gr. $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 13,96% P. Berechnete Menge 13,96% P.

Chlorbestimmung:

0,3913 gr. angewandter Substanz ergaben 0,5025 gr. AgCl, entsprechend einem Gehalte von 32,18% Cl. Berechnete Menge 31,99% Cl.

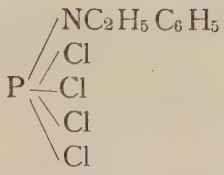
Stickstoffbestimmung:

0,1793 gr. angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 752 mm und einer Temperatur von 17° C = 10,2 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 6,52% N. Berechnete Menge 6,31% N.

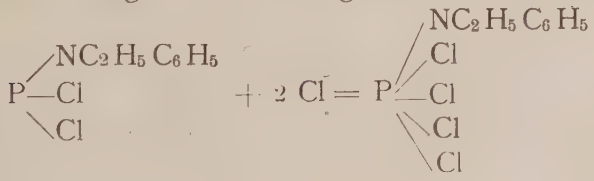
Berechnet für: $C_6H_5N.C_2H_5PCl_2$	Gefunden:
P = 13,96%	P = 13,96%
Cl = 31,99 „	Cl = 32,18 „
N = 6,31 „	N = 6,52 „

Das Monoaethylanilin-N-chlorphosphin ist ein stark hygroskopischer Körper, zersetzt sich daher an feuchter Luft unter Bildung von salzsaurem Aethylanilin. In Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform ist diese Verbindung leicht löslich.

Einwirkung von Chlor auf Monoaethylanilin-N-chlorphosphin.



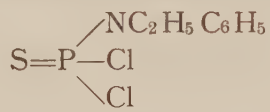
Durch Aufnahme von Chlor ging diese Verbindung in das Tetrachlorid über. Zu diesem Zwecke leitete ich Chlor, um es vollkommen trocken zu erhalten, zunächst in eine concentrierte Schwefelsäure enthaltende Waschflasche, dann durch ein Uförmiges Rohr mit Bimsteinstückchen, die mit concentrierter Schwefelsäure durchfeuchtet waren, und schliesslich in das Chlorphosphin. Die Flüssigkeit erstarrte zu einer krystallinischen Masse, die öfter, damit das Chlor noch auf unverändertes N-Chlorphosphin einwirken konnte, mit einem Glasstabe durchstossen wurde. Die Anlagerung von Chlor fand nach folgender Gleichung statt:



Mit Wasser ging die Verbindung unter lebhafter Wärmeentwicklung in das N-oxychlorphosphin über. Die Ausführung einer Analyse war nicht möglich, weil der Körper sich bereits an der Luft wegen der sehr hygroskopischen Eigenschaften zersetzte bezw. in das Oxychlorphosphin überging.

Einwirkung von Schwefel auf Monoaethylanilin-N-chlorphosphin.

Monoaethylanilin-N-sulfochlorphosphin.



Ich erhielt diese Verbindung auf zwei verschiedene Weisen, entweder durch Erhitzen molekularer Mengen Schwefels und Monoaethylanilin-N-chlorphosphin im Schiessrohr oder durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphorsulfochlorid auf 2 Mol. Monoaethylanilin. Beide Darstellungsweisen sind leicht ausführbar, die letztere jedoch in Folge der besseren Ausbeute vorzuziehen.

Bei der ersten Bildungsweise wurden 15 gr. Monoaethylanilin-N-chlorphosphin mit der molekularen Menge Schwefel im Schiessrohr allmählich bis auf 140^0 3—4 Stunden erhitzt. Ich machte die Beobachtung, dass es zweckmässig ist, einen Ueberschuss von Schwefel zu vermeiden. Auch durfte nicht über 140^0 erhitzt werden, weil sonst eine Zersetzung des Monoaethylanilin-N-sulfochlorphosphins eintrat. Nach dem Erkalten wurde die ziemlich dickflüssige, dunkelgelb gefärbte Masse mit Wasserdämpfen destilliert,

wobei ein fast farbloses Öl überging. Dasselbe wurde mit Äther aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther abdestilliert, und, um das Öl vollständig vom Äther zu befreien, noch einige Tage über Schwefelsäure im Exsiccator aufbewahrt.

Bei der zweiten Darstellungsweise aus dem Monoaethylanilin verfuhr ich so, dass ich auf 2 Mol. desselben etwas mehr als 1 Mol. Phosphorsulfochlorid einwirken liess. Ich vermischte beide Agentien mit wasserfreiem Äther und liess allmählich das Phosphorsulfochlorid aus einem Scheidetrichter zufliessen. Da ich kaum eine Reaktion bemerkte, destillierte ich den Äther ab und erwärmte das Gemisch auf dem Wasserbade. Schon nach kurzer Zeit hatten sich einige Krystalle vom salzsauren Salz ausgeschieden; ich erhitzte weiter, so dass nach Verlauf von einer Stunde die Reaktion beendet war. Es hatte sich eine ziemlich feste Masse gebildet, die mit heissem Wasser in einen Kolben gespült wurde. Das gebildete Monoaethylanilin-N-sulfochlorphosphin wurde wiederum mit Wasserdämpfen destilliert. Es war mir nicht möglich, von vornherein ein reines Produkt zu erhalten, da gleichzeitig mit dem N-Sulfochlorphosphin unzersetzt gebliebenes Phosphorsulfochlorid überging. Das übergegangene Öl wurde auch dieses Mal mit Äther aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet, und schliesslich der Äther abdestilliert. Um das N-Sulfochlorphosphin von dem Phosphorsulfochlorid zu befreien, wurde die Masse im Vakuum bei 12 mm. Druck auf 110^0 erhitzt, jedoch nicht höher, da sonst eine Zersetzung des N-Sulfochlor-

phosphins zu befürchten war. Auf diese Weise erhielt ich ein reines Monoaethylanilin-N-sulfochlorphosphin.

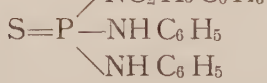
Die Schwefelbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1194 gr. angewandter Substanz ergaben 0,1122 gr. $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 12,88% S. Berechnete Menge 12,6% S.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_6H_5NC_2H_5PSCl_2$	
S = 12,6%	S = 12,88%

Das Monoaethylanilin-N-Sulfochlorphosphin ist ein hellgelbes Öl mit streng kampferartigem Geruch. Es ist gegen kaltes, wie gegen heisses Wasser indifferent, jedoch lässt es sich nicht, wie Monoaethylanilin-N-oxychlorphosphin im Vakuum fraktionieren. Es löst sich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform in jedem Mengenverhältnis.

Einwirkung von 1 Mol. Monoaethylanilin-N-sulfochlorphosphin auf 4 Mol. Anilin.



4 Mol. Anilin, die vorher einer zweimaligen Destillation unterworfen wurden, liess ich zunächst in alkoholischer Lösung auf 1 Mol. Monoaethylanilin-N-Sulfochlorphosphin einwirken. Da jedoch keine Reaktion eintrat, dampfte ich den Alkohol ab und erhitzte das Gemisch längere Zeit auf dem Wasser-

bade. Auch jetzt fand noch keine Einwirkung statt, so dass mit dem Erhitzen im Ölbade fortgefahren werden musste. Bei ca. 125° schieden sich einige Krystalle vom salzsauren Salze aus, bei ca. 140° erstarrte das Gemisch zu einer festen, dunkelbraunen Masse. Diese wurde zerrieben, mit schwach salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, um die etwa nicht in Reaktion getretene Base zu entfernen, und zuletzt auf dem Filter solange mit Wasser nachgespült, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gab. Der Rückstand wurde getrocknet, in heissem Alkohol gelöst, aus dem die Verbindung in Form schön ausgebildeter, weisser Prismen auskrystallisierte. Der Schmelzpunkt lag bei 151°.

Die Analyse ergab folgende Daten:

Schwefelbestimmung:

0,2486 gr. angewandter Substanz ergaben 0,1518 gr $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 8,37% S. Berechnete Menge 8,71% S.

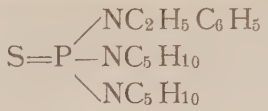
Stickstoffbestimmung:

0,1035 gr. angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 748 mm., und einer Temperatur von 21° C = 10,8 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 11,59% N. Berechnete Menge 11,45% N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_6H_5NC_2H_5PS(NHC_6H_5)_2$	
S = 8,71%	S = 8,37%
N = 11,45 „	N = 11,59 „

Dieser Körper ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Gegen kaltes Wasser ist die Verbindung recht beständig, hingegen wird sie von heissem, wie auch von Alkalien und Säuren leicht zersetzt.

Einwirkung von 4 Mol. Piperidin auf 1 Mol. Monoaethylanilin-N-Sulfochlorphosphin.



Während Anilin erst bei circa 140° mit Monoaethylanilin-N-Sulfochlorphosphin reagierte, so war bei der Einwirkung von Piperidin ohne Weiteres eine so lebhafte Reaktion zu konstatieren, dass für Kühlung Sorge getragen werden musste. Nachdem alles Piperidin hinzugefügt war, erhitzte ich die Masse, um eine vollständige Umsetzung zu bewirken, etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade. Es hatte sich ein weicher Krystallbrei gebildet; derselbe wurde zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, dann so lange mit reinem Wasser ausgewaschen, bis keine Chlorreaktion mehr eintrat. Die reine Verbindung stellte ein sehr dickflüssiges Öl dar, welches zur Befreiung von anhaftendem Wasser mit Äther aufgenommen wurde. Dieser wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann abdestilliert. Es war nicht möglich, die obige Verbindung im festen Zustande zu erhalten.

Stickstoffbestimmung:

0,1145 gr. angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 759 mm., und einer Temperatur von 20^0 C = 17,7 ccm. N, entsprechend einem Gehalte von 11,7% N. Berechnete Menge 11,96% N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_6H_5NC_2H_5PS(NHC_5H_{10})_2$	
N = 11,96%	N = 11,7%

Diese Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform, sie ist unlöslich in Wasser.

Einwirkung von 4 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Monoaethylanilin-N-Sulfochlorphosphin.

Zu 4 Mol. Phenylhydrazin brachte ich 1 Mol. Monoaethylanilin-N-Sulfochlorphosphin und erwärmte das Gemisch zur Vollendung der Reaktion noch eine Zeit lang auf dem Wasserbade. Gleich beim ersten Zutröpfeln machte sich analog der Einwirkung der vorher angewendeten Base eine sehr lebhafte Einwirkung bemerkbar. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer zähen, harten Masse, welche zur Entfernung des Phenylhydrazinhydrochlorids mit Wasser ausgewaschen wurde. Das amorphe, weisse Produkt löst sich bei Erwärmung in 96% Alkohol leicht auf, woraus es bei langsamer Verdunstung in etwas rötlich gefärbten, glänzenden Krystallen erhalten werden konnte. Die Analysen dieser Verbindung ergaben jedoch eigentümliche Resultate:

Stickstoffbestimmung:

0,1494 gr. angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 755 mm., und einer Temperatur von 22° C = 28,9 ccm. N, entsprechend einem Gehalte von 21,5% N.

Phosphorbestimmung:

0.1913 gr. angewandter Substanz ergaben 0,0576 gr. $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend einem Gehalte von 8,3% P.

Aus diesen Bestimmungen konnte ich entnehmen, dass sich ein Phenylhydrazid des Aethylanilin-N-sulfochlorphosphins jedenfalls nicht gebildet hatte, vielmehr kam ich zu dem Resultat, dass der Monoaethylanilinrest in Folge der bedeutenden Wärmeentwickelung, die beim Zusammenbringen beider Componenten eintrat, und in Folge der kräftig basischen Eigenschaften des Phenylhydrazins eliminiert worden und der Phenylhydrazinrest an dessen Stelle getreten war.

$$S{=}P\begin{cases} NH.NHC_6H_5 \text{ [1]} \\ NH.NHC_6H_5 \\ NH.NHC_6H_5 \end{cases}$$

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_6H_5NH.NH)_3SP$	
N = 21,9%	N = 21,5%
S = 8,1 „	S = 8,3 „

Bei einem zweiten Versuch führte ich die Reaktion so aus, dass die Einwirkung ganz allmählich erfolgte und eine Wärmeentwicklung ausgeschlossen war. Aus diesem Grunde vermischte ich 4 Mol.

[1]) Ann. 270. S. 136.

Phenylhydrazin mit etwa der 5 fachen Menge absoluten Alkohols und liess dieses Gemisch auf 1 Mol. Monoaethylanilin-N-Sulfochlorphosphin, das gleichfalls mit der fünffachen Menge Alkohol versetzt war und in Eiswasser stand, ganz allmählich zutröpfeln. Nach dem Hinzufügen des Phenylhydrazins hatte sich bereits wenig salzsaures Salz abgeschieden. Um das Gemisch nach und nach von dem Alkohol zu befreien, stellte ich dasselbe in ein Wasserbad von circa 45^0—50^0 Ich bemerkte bei dieser vorsichtigen Operation keine so lebhafte Reaktion, wie diese bei erstem Versuch eingetreten war. Nach dem Verdunsten des Alkohols und nach dem Erkalten hatte sich auch dieses Mal eine harte, weisse Masse gebildet. Dieselbe wurde mit Wasser behandelt, getrocknet und aus warmem Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt wiederum glänzende, wenig rötlich gefärbte Krystalle. Die Stickstoffbestimmungen ergaben jedoch, dass trotz der Vermeidung jeder anfänglichen Reaktionswärme dennoch dieselbe Verbindung entstanden war, wie bei dem ersten Versuch.

Einwirkung von 4 Mol. O-Toluidin auf 1 Mol. Monoaethylanilin-N-sulfochlorphosphin.

$$S{=}P\begin{cases} NC_2H_5C_6H_5 \\ NH.C_6H_4.CH_3 \\ NH.C_6H_4.CH_3 \end{cases}$$

Die Einwirkung des O-Toluidins auf das primäre N-sulfochlorphosphin ging äusserlich in ähnlicher Weise vor sich, wie die des Anilins. Erst beim

Erhitzen beider Componenten im Ölbade auf ca. 175° ging die Reaktion unter Abscheidung von salzsaurem Salz vor sich. Nach dem Erkalten wurde die rote Masse zerrieben, gut gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt weisse Nadeln, die bei 158° schmolzen.

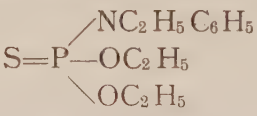
Stickstoffbestimmung:

0,2041 gr. angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 754 mm. und einer Temperatur von 20° C = 19,5 ccm. N., entsprechend einem Gehalte von 10,84 % N. Berechnete Menge 10,64% N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5NC_2H_5PS(NH.C_6H_4CH_3)_2$	
N = 10,64%	N = 10,84%

Diese Verbindung ist löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Monoaethylanilin-N-sulfophosphinsäure-Diaethylester.



Diese Verbindung entstand durch Einwirkung von 2 Molekülen der berechneten Menge Natriumäthylat (in alkoholischer Lösung) auf 1 Mol. Monoaethylanilin-N-sulfochlorphosphin, welches in circa 50 ccm. wasserfreien Äthers gelöst war. Die Reaktion erfolgte sofort, was durch Ausscheidung von Chlornatrium zu bemerken war. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade filtrierte ich die

ätherische Lösung, und schüttelte dieselbe wiederholt mit Wasser. Alsdann wurde die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet und nach Verdunstung des Äthers einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt.

Der so erhaltene Ester stellte eine gelbliche Flüssigkeit dar von höchst aromatischem Geruch.

Stickstoffbestimmung:

0,1637 gr. angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 757 mm., und einer Temperatur von 20° C = 7,6 ccm. N, entsprechend einem Gehalte von 5,29 % N. Berechnete Menge 5,3% N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5NCH_5PS(OCH_5)_2$	
N = 5,3%	N = 5,29%

Dieser Ester ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Von kaltem Wasser kaum angegriffen, wird er durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Alkalien unter Zersetzung verseift.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, für seine freundliche Unterstützung bei der Arbeit auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen.